

⑫ 公開特許公報(A) 平1-294732

⑤ Int. Cl.⁴

C 08 G 63/60

識別記号

NPS

庁内整理番号

6904-4J

④ 公開 平成1年(1989)11月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑭ 発明の名称 芳香族ポリエステルおよびその製造方法

⑯ 特 願 昭63-123496

⑰ 出 願 昭63(1988)5月20日

⑱ 発 明 者 木 代 修 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 鎌 田 浩 史 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一、外1名

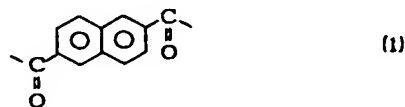
明 細 書

1 発明の名称

芳香族ポリエステルおよびその製造方法

2 特許請求の範囲

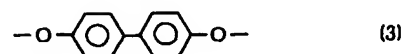
- (1) (1) 1〜45当量%の式(1)で示される2,6-ナフタレンジカルボン酸残基、



- (2) 2〜45当量%の式(2)で示されるジカルボン酸残基、



- (3) 3〜45当量%の式(3)で示される4,4'-ビフェノール残基



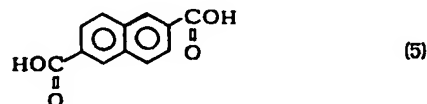
- (4) 10〜90当量%の式(4)で示されるオキシ安息香酸残基、



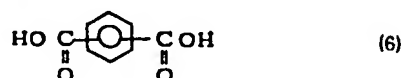
から成る芳香族ポリエステルであり、(1)、(2)、(3)、(4)の当量数を〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕で表わすと、 $0.9 \leq ([1] + [2]) / [3] \leq 1.1$ であり、320℃、100 sec⁻¹での熔融粘度が10ポイズ以上の芳香族ポリエステル。(ここに当量%は、〔1〕+〔2〕+〔3〕+〔4〕を全量とした場合に対する値である。)

- (2) 出発原料として、

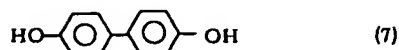
- (a) 1〜45モル%の式(5)で示される2,6-ナフタレンジカルボン酸、



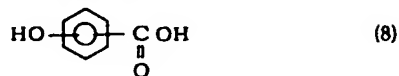
- (b) 2〜45モル%の式(6)で示されるジカルボン酸、



(h) 3~45モル%の式(7)で示される4,4'-
ビフェノール、



(i) 10~90モル%の式(8)で示されるヒド
ロキシ安息香酸、



ここで、(5)、(6)、(7)、(8)のモル数を〔5〕、
〔6〕、〔7〕、〔8〕で表わすと、モル%は、
〔5〕+〔6〕+〔7〕+〔8〕を全量とした場合の
値である。

を使用し、系中で酸無水物を添加して反応さ
せ、100~400℃の温度において酸及び
酸無水物を留去しつつ反応させることを特徴
とする全芳香族ポリエステル製造方法。

3 発明の詳細な説明

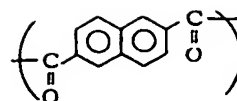
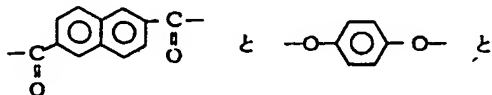
〔産業上の利用分野〕

本発明は

で示される構成単位を含有する芳香族ポリエ
ステルとしては、従来より多数の例が知られてい
る。例えばブリティッシュ・ポリマー・ジャー
ナル 154('80)、マクロモレキュールズ 16
(7) 1027('83)、IUPAC Macromol. Symp.
28th, 800('82)、USP 4,067,852、
USP 4,664,972、特開昭63-156313、
特開昭62-206017、特開昭62-39623、
特開昭62-48722等である。

これらはいずれもハンダ耐熱が不足してい
たり、ハンダ耐熱を有するポリエステルの場合は、
従来法のポリエステルの製造装置(例えば、た
て型反応機で320℃で反応させるバルク法)
では製造できないような場合があった。

例えばブリティッシュ・ポリマー・ジャーナル
154('80)によれば、

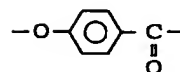
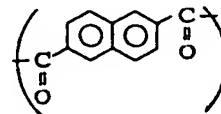


で示される構成単位を含有する芳香族ポリエ
ステルに関するものである。

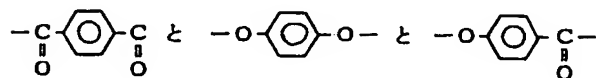
このポリエステルは熔融時に液晶性(光学的
異方性)を示すので成形性(流動性)に優れて
おり、高弾性率かつ高強度であり、高い耐熱性
を有する。特にハンダ耐性に優れているため、
精密部品や電気・電子材料や自動車用部品等の
成形品やフィルム・繊維等として利用される。

又、本発明のポリエステルは本発明の製造方
法により製造することによって、従来の一般的
なポリエステル製造装置で製造できることより、
生産性が向上したり、コストダウンにもつなが
る。

〔従来技術と問題点〕

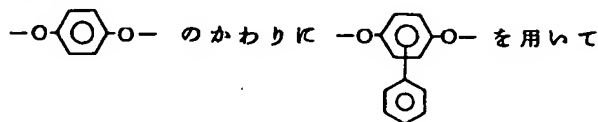


から成るポリエステルは融点が330℃以上と
高く、320℃以下で従来使用されているポリ
エステルの製造装置では製造できない。まして



のポリエステルは更に融点が高い(500℃以
上)ので、製造は無理である。

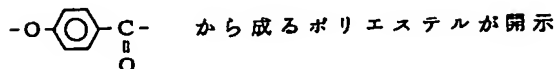
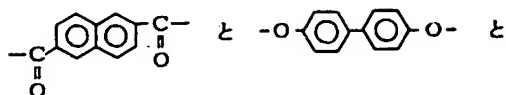
また、マクロモレキュールズ 16 1027('83)
の記述では、



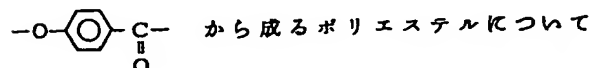
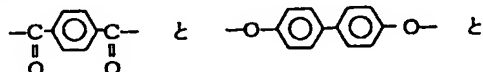
融点を下げているが、この場合融点は大幅に低
下するが非晶性となり、260℃のハンダ耐性

は無くなってしまふ。

USP 4,067,852 (DE 2,721,786) によると、



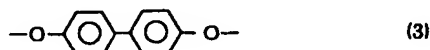
されているが、このポリマーも溶媒を使用し、その上335℃という高温を用いて製造している。



は多数の記載があるが、この場合も従来の通常のポリエステルの製造装置で製造できないことは明らかである。

〔問題点を解決するための手段〕

従来の製造装置（例えば320℃以下の温度



(1) 10～90当量数の式(4)で示されるオキシ安息香酸残基、

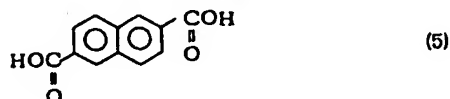


から成る芳香族ポリエステルであり、(1)、(2)、(3)、(4)の当量数を〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕で表わすと、 $0.9 \leq ([1] + [2]) / [3] \leq 1.1$ であり、320℃、 100 sec^{-1} での熔融粘度が10ポイズ以上の芳香族ポリエステル、

(ここに当量数は、〔1〕+〔2〕+〔3〕+〔4〕を全量とした場合の全量に対する値である。)

および、出発原料として、

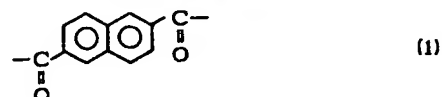
(2) 1～45モル数の式(5)で示される2,6-ナフトレンジカルボン酸、



でのバルク法、たて型重合槽)で製造でき、かつヘンダ耐熱(360℃、10 sec以上とする)に耐え、かつ高弾性率、高強度、高流動性の全芳香族ポリエステルについて鋭意検討した結果、非常に驚くべきことに、以下の成分をもつ全芳香族ポリエステルは上記目的を達成することを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、

(1) 1～45当量数の式(1)で示される2,6-ナフトレンジカルボン酸残基、

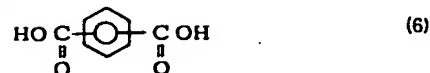


(2) 2～45当量数の式(2)で示されるジカルボン酸残基、

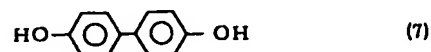


(3) 3～45当量数の式(3)で示される4,4'-ビフェノール残基、

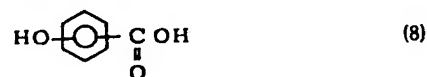
(4) 2～45モル数の式(6)で示されるジカルボン酸、



(5) 3～45モル数の式(7)で示される4,4'-ビフェノール、



(6) 10～90モル数の式(8)で示されるヒドロキシ安息香酸、



(ここで(5)、(6)、(7)、(8)のモル数を〔5〕、〔6〕、〔7〕、〔8〕で表わすと、ここにモル数は、〔5〕+〔6〕+〔7〕+〔8〕を全量とした場合の値である)

を使用し、系中で酸無水物を添加して反応させ、100～400℃の温度において酸及び酸無水

物を留去しつつ反応させることを特徴とする全芳香族ポリエステル製造方法、
に存する。

本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の芳香族ポリエステルにおいては、その構成成分として、前記式(1)で示される2,6-ナフタレンジカルボン酸残基、式(2)で示されるジカルボン酸残基、式(3)で示される4,4'-ビフェノール残基、及び式(4)で示されるオキサン安息香酸残基を含有することが必須の要件である。

式(1)で示される2,6-ナフタレンジカルボン酸残基の含有比率は、 $[1]+[2]+[3]+[4]$ の和に対して1~45当量%であり、好ましくは2当量%以上、35当量%以下、さらに好ましくは3当量%以上、30当量%以下である。これは1当量%以上存在するだけで液晶性を高めるだけでなく、通常のポリエステル製造装置(320℃以下)で製造できるという驚くべき特徴を有する。通常のポリエステルの製造装置とは、例えば繊維便覧(原料編)p.808の図

のとおりである。

液晶性を高めるということは、弾性率の向上や、成形性の良化をもたらすということである。

2当量%未満および45当量%をこえる領域では、重合中に固化し、抜き出すことができなくなり好ましくない。

式(2)で示されるジカルボン酸残基としては、テレフタル酸残基および/又はイソフタル酸残基が挙げられる。テレフタル酸残基、イソフタル酸残基それぞれ単独に用いても混合して共重合体としてもよい。共重合体とするときはテレフタル酸残基の量がイソフタル酸残基の量より多い方が好ましい。

式(3)で示される4,4'-ビフェノール残基の含有比率は、 $[1]+[2]+[3]+[4]$ の和に対して3~45当量%であり、好ましくは5当量%以上、40当量%以下、さらに好ましくは7当量%以上、35当量%以下である。

3当量%以上存在するだけで液晶性を高めるだけでなく、通常のポリエステル製造装置(320

℃以下)に記載されているようなものと考えればよい。また、製造できるということは、重合槽の中で固化してしまうことなく流動可能であり、そのため重合槽から抜き出すことができることを意味する。

液晶性を高めるということは、弾性率の向上や、成形性の良化をもたらすということである。該2,6-ナフタレンジカルボン酸残基の含有比率が1当量%未満、および45当量%をこえる領域では、重合中に固化し、抜き出すことができなくなり、好ましくない。

式(2)で示されるジカルボン酸残基の含有比率は、 $[1]+[2]+[3]+[4]$ の和に対して2~45当量%であり、好ましくは3当量%以上、35当量%以下、さらに好ましくは5当量%以上、30当量%以下である。2当量%以上存在するだけで液晶性を高めるだけでなく通常のポリエステル製造装置(320℃以下)で製造できるという驚くべき特徴を有する。

通常の装置で製造できるということは、前述

℃以下)で製造できるという驚くべき特徴を有する。

通常の装置で製造できるということは前述のとおりである。

液晶性を高めるということは弾性率の向上や、成形性の良化をもたらすということである。

3当量%未満、および45当量%をこえる領域では重合中に固化し、抜き出すことができなくなり、好ましくない。

これらの量は、

$$0.9 \leq ([1]+[2])/[3] \leq 1.1$$

となるようにする。この範囲外では、重合度が不十分となる。

特に

$$0.95 \leq ([1]+[2])/[3] \leq 1.05$$

が好ましい。

式(4)で示されるオキサン安息香酸残基の含有比率は、 $[1]+[2]+[3]+[4]$ の和に対して10~90当量%であり、好ましくは20当量%以上、80当量%以下、さらに好ましくは30当

量多以上、75当量多以下である。

10当量多以上、90当量多以下存在することにより、液晶性を高めるだけでなく、通常のポリエステル製造装置(320℃以下)で製造できるという驚くべき特徴を有する。

通常の装置で製造できるということは前述のとおりである。

液晶性を高めるということは、弾性率の向上や、成形性の良化をもたらすということである。

10当量多未満および90当量多を超える領域では、重合中に固化し、抜き出すことができなくなり好ましくない。

式(4)で示されるオキシ安息香酸残基の具体例としては、p-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、の残基が挙げられる。

これらの残基はそれぞれ単独に用いてもよいし、共重合体として使用してもよい。p-ヒドロキシ安息香酸残基と、m-ヒドロキシ安息香酸残基を共重合体とするときは、p-ヒドロキシ安息香酸残基量をより多くすることが好まし

と考えられる。

一方、物性的には耐熱性にすぐれるポリマーが得られる。例えばパイロン(110Hz)で測定した40℃、150℃における複素弾性率 $|E^*|$ をそれぞれ $|E^*|_{40}$ 、 $|E^*|_{150}$ とすると、

$$|E^*|_{150} / |E^*|_{40} \geq \frac{1}{2}$$

でかつ $|E^*|_{150} \geq 5.0 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$

$$|E^*|_{40} \geq 10.0 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$$

という特徴を有する。組成を選べば

$$|E^*|_{150} / |E^*|_{40} \geq \frac{2}{3}$$

$$|E^*|_{150} \geq 10.0 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$$

$$|E^*|_{40} \geq 15.0 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$$

である。

又、260℃における複素弾性率を $|E^*|_{260}$ とすると、

$$|E^*|_{260} \geq 2.0 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$$

という非常に高い耐熱性を示すという特徴をも有する。このため260℃でのハンダ耐性をも有する。

本発明の芳香族ポリエステルは、260℃で

い。p-ヒドロキシ安息香酸残基を単独で用いることも好ましい。

ここに挙げた成分以外の成分を若干(約3当量多以下)含有することは、一向に差し支えない。

これらの構成成分を含有することにより、驚くべきことに、生成ポリマーは熔融相において光学的に異方性を示し(液晶性を示し)、そのため成形性にすぐれ、かつ高弾性率高強度を有し、さらに耐熱性の良好な全芳香族ポリエステルが得られ、かつ従来の装置で製造できることを見出した。

特に、式(1)、(2)、(3)、(4)の成分を含有することにより、従来のポリエステル製造装置(例えば、たて型のポリエチレンテレフタレート製造装置)を利用しても槽の底からポリマーを抜き出すことができるという大きなメリットがあることがわかった。(以下、抜き出し性と表現する)それは(1)、(2)、(3)、(4)の成分を組み合わせることににより、流動開始温度が低くなることによる

上記のような高い弾性率を示し、かつ320℃では通常のポリエステル製造装置で熔融法で製造できるという大きな特徴をもっている。

またレオロジー的には熔融粘度が低く、成形性が良好である。

本発明の芳香族ポリエステルは、320℃、100 sec⁻¹での熔融粘度が10ポイズ以上であることが必須であり、10ポイズ未満では十分な強度が得られない。320℃、100 sec⁻¹での好ましい熔融粘度は100ポイズ以上、特に100~10000ポイズが成形性の点で好適である。

本発明の芳香族ポリエステルの製造するには、所定比率の(1)の2,6-ナフタレンジカルボン酸残基、(2)のジカルボン酸残基、(3)の4,4'-ビフェノール残基、(4)のオキシ安息香酸残基あるいはこれ等の誘導体を原料として、周知の重合方法、例えば、熔融重合法、溶液重合法または界面重合法等に従って処理すればよい。とくに熔融重合法は、重合反応後の後処理が不要である

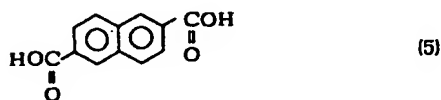
ため工業的生産上有利であり、また、溶液重合法及び界面重合法は、重合反応が比較的低温で実施し得る利点がある。

熔融重合法の場合は、前記の原料成分の一部を、アシル化物又はエステルとして使用し、 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度で重合する方法、あるいは前記原料成分にアシル化剤を加えて重合する方法が採られる。

また、溶液重合法または界面重合法では、カルボン酸残基に対応する原料モノマーとして、一般に酸ハライドとくに酸クロライドが用いられ、界面重合法では原料のオキサン残基は塩にしておく必要がある。

特に本発明における製造法はコスト、作業性等の面からすぐれている。すなわち本発明である製造法は、出発原料として

(a) $1 \sim 45$ モル当の式(5)で示される2,6-ナフタレンジカルボン酸、



芳香族ポリエステル製造方法である。

これら生成ポリエステルの組成は仕込原料組成と同等なので、所望のポリエステルの組成となるように仕込原料組成を決めればよい。

触媒としては BuSnOOH 、 Bu_3SnO 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 等が用いられるが使用しなくてもよい。

酸無水物(9)としては無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等を挙げることができる。特に無水酢酸(9)が好ましい。使用する酸無水物のモル数を[10]とすると

$$0.5 \leq [10] / (2 \times [7] + [8]) \leq 2.0$$

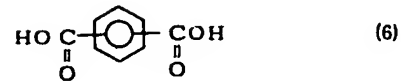
となるのが好ましく、特に

$$1.0 \leq [10] / (2 \times [7] + [8]) \leq 1.5$$

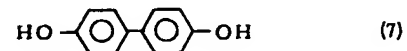
が好ましい。

反応温度としては $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度いずれも使用することが可能であるが、酸無水物を添加して、アシル化を主に行うときは $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度、その後縮合を主に行うときは昇温し、 $250 \sim 400^{\circ}\text{C}$ を使用することが好

(b) $2 \sim 45$ モル当の式(6)で示されるジカルボン酸、



(c) $3 \sim 45$ モル当の式(7)で示される4,4'-ビフェノール、



(d) $10 \sim 90$ モル当の式(8)で示されるヒドロキシ安息香酸、



(ここで、(5)、(6)、(7)、(8)のモル数を[5]、[6]、[7]、[8]で表わすと、モル当は、[5]、+[6]+[7]+[8]を全量とした場合の値である)

を使用し、系中で酸無水物を添加して反応させ、 $100 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度において酸及び酸無水物を留去しつつ反応させることを特徴とする全

ましい。酸や酸無水物の留去のために N_2 や Ar 等の不活性ガスをフローしたり、減圧を適用したりすることが可能である。

以上のような製造法をとることにより、従来のポリエステル特にポリエチレンテレフタレート製造用のイカリ翼やヘリカル翼をもったたて型攪拌装置を使用しても、本発明のポリマーは反応器からとり出すことが可能であるという操作上の利点のあることがわかった。

またさらに重合度を高めたい場合は固相重合を適用することも可能である。

本発明の共重合ポリエステルは熔融相において光学的に異方相を示しうるので流動性が非常に良く、そのため成形性が良好で押出成形、射出成形、圧縮成形等の一般的な熔融成形を行なうことが可能であり、成形品、フィルム、繊維等に加工することができる。

特に高流動であることより精密成形品等に適用している。又、成形時に本発明の共重合ポリエステルに対し、ガラス繊維、炭素繊維等の繊維

類や、タルク、マイカ、炭酸カルシウム等のフィラー類、または、核剤、顔料、酸化防止剤、滑剤、その他安定剤や難燃剤等の各種充てん剤、を添加剤、あるいは熱可塑性樹脂等を添加して成形品に所望の特性を付与することも可能である。

又、他のポリマーとのブレンドやアロイ化によって他のポリマーの特徴と本発明の芳香族ポリエステルの両方の長所を合わせもつ組成物を検出することも可能である。

〔実施例〕

次に本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中の熔融粘度の測定には、キャピラリーレオメーター（インテスコ社製）を用い、温度 320°C 、切断速度 $(\dot{\gamma})/100\text{ sec}^{-1}$ 、シリンダーノズルの長さ/直径 $=30$ を使用した。

赤外分光光度計はNicolst社製の20DXB

入した。

以下撹拌下で、重合管を 145°C の油浴に浸漬して、1時間反応させた後、1.5時間かけて 320°C まで昇温した。

次いで30分かけて圧力を常圧から 0.3 mmHg まで減圧し、さらに 0.3 mmHg で30分間 320°C で反応させて、重合反応を終了した。

このポリマーは自動で流れ、反応器の底から抜き出すことが可能であった。こうして得られたポリマーの熔融粘度 $(320^{\circ}\text{C}, 100\text{ sec}^{-1})$ は、 860 ポイズであった。

さらにこのポリマーを 0.1 oz 射出成形機で成形し、 (320°C) にて成形)その成形片のバイブロンを測定した。このバイブロンチャートを第1図に示す。

この図から明らかなように、

$$1/E^*/_{10} = 13.4\text{ GPa}$$

$$1/E^*/_{100} = 6.8\text{ GPa}$$

$$1/E^*/_{200} = 5.2\text{ GPa}$$

であった。

FT-IRを使用した。ポリマーをヘキサフルオロイソプロパノールに溶解させるか、又はKBrディスクにてテストサンプルとした。

成形は日本製鋼社製の 0.1 oz 射出成形機を用いて行い、成形片を作成した。

バイブロンは東洋ボールドウィン社製のレオバイブロンを用い上の成形片を 110 Hz 下で使用した。

光学異方性はホットステージ付き偏光顕微鏡を用いて行った。

流動開始温度はバイブロンデータから判定した。

実施例1

撹拌翼、減圧口、 N_2 導入口を備えた反応器に

4,4'-ジヒドロキシジフェニル 31.99 g (0.172 mol)

テレフタル酸 14.28 g (0.086 mol)

2,6-ナフタレンジカルボン酸 18.58 g (0.086 mol)

p-ヒドロキシ安息香酸 55.38 g (0.401 mol)

を仕込み、減圧下、窒素置換した後、 N_2 シールをし、無水酢酸 83.63 g (0.82 mol)を投

また、同じ成形片をJIS C 5034表1のB条件にてヘンダ耐熱を測定したところ、何らの外観変化も認められなかった。

またこのポリマーは、 290°C 以上で流動開始し、光学異方性を示した。このポリマーのIRチャートを第2図に示す。

このポリマーの組成比は、

$$(1)/(2)/(3)/(4) = 11.5/11.5/23/54$$

であった。

比較例1

テレフタル酸を 28.56 g (0.172 mol)に変え、2,6-ナフタレンジカルボン酸を使用しなかった以外は、実施例1と同様に行った。

この場合重合初期に固化してしまい、反応器の底から抜き出すことはできなかった。









実施例2~16及び比較例2~5

組成および組成比を第1図に示したように変えた以外は実施例1と全く同様に行った。















無水酢酸の量〔10〕は、

$$[10] = 1.1 \times (2 \times [7] + [8]) \text{ とした。}$$

第 1 表

	組 成 (重量%)					重 合		溶 融 粘度 [ポイズ]	複 素 弾 性 率			ヘ ン リ ン グ 耐 性	引 張 強 度 [kg/cm ²]	展 伸 率 [%]	液 晶 性	そ の 他
	(1) 	(2) 	(3) 	(4) 	そ の 他	温 度 (℃)	接 触 性		/B ₀ [GPa]	/B ₁₀₀ [GPa]	/B ₂₀₀ [GPa]					
実施例 3	 7	 16	 33	 54	-	320	○	630	10.7	5.5	4.6	○	-	283	○	-
実施例 4	↓ 8.5	↓ 8	↓ 16.5	↓ 67	-	320	○	390	12.5	6.5	6.0	○	1700	300	○	-
実施例 5	↓ 3.8	↓ 13.9	↓ 16.6	↓ 66.7	-	320	○	1350	14.1	8.2	4.6	○	-	308	○	-
実施例 6	↓ 17	↓ 16	↓ 33	↓ 34	-	320	○	970	18.3	11.6	7.2	○	1730	289	○	-
実施例 6	↓ 8.2	↓ 33.0	↓ 41.0	↓ 17.6	-	320	○	2430	15.1	10.3	6.8	○	-	310	○	-

1-45 2-45 3-45 10-90
 (II) (II) (I) (IV) 第 1 図 (つぎ)

	組 成 (重量%)					重 合		溶 融 粘度 [ポイズ]	複 素 弾 性 率			ヘ ン リ ン グ 耐 性	引 張 強 度 [kg/cm ²]	展 伸 率 [%]	液 晶 性	そ の 他
	(1) 	(2) 	(3) 	(4) 	そ の 他	温 度 (℃)	接 触 性		/B ₀ [GPa]	/B ₁₀₀ [GPa]	/B ₂₀₀ [GPa]					
実施例 7	 30.8	 3.3	 33.1	 33.8	-	320	○	1620	10.2	6.2	3.8	○	1520	273	○	-
実施例 8	↓ 6.4	 2.7	↓ 9.1	↓ 81.8	-	320	○	1210	-	-	-	○	-	-	○	-
実施例 9	↓ 2.1	 5.3	 3.3	↓ 78.6	-	320	○	630	12.3	9.7	6.8	○	-	310	○	-
実施例 10	↓ 33.7	 14.6	↓ 38.3	 15.0	8.4	320	○	2200	19.2	10.3	5.4	○	1480	267	○	-
実施例 11	↓ 2.3	↓ 30.8	↓ 33.1	 33.8	-	320	○	1380	18.2	12.3	6.0	○	1420	312	○	-

2.1
 85 - 87 -
 115 -
 184
 195 -

23.1
 23.1
 46
 -296 -

第 1 図 (つづき)

	組 合 (質量%)					重 合		溶解 粘度 [dL/g]	複 素 弾 性 率			ハン ダ 耐 性	引張 強度 [kg/cm ²]	流動 開始 温度	原 晶 性	そ の 他
	(I) 	(II) 	(III) 	(IV) 	そ の 他	温度 (℃)	収 出 性		/E ⁰ / ₄₀ [GPa]	/E ⁰ / ₁₅₀ [GPa]	/E ⁰ / ₂₀₀ [GPa]					
実施例 13	 9.3	 11.5	 23	 34	 2.3	320	○	920	14.0	7.2	5.0	○	-	286	○	-
実施例 13	↓ 11.5	↓ 11.5	↓ 21.5	↓ 34	 1.5	320	○	770	13.0	7.0	5.4	○	-	287	○	-
実施例 14	↓ 11.5	↓ 11.5	↓ 21.7	↓ 34	 1.3	320	○	830	13.1	6.6	4.8	○	-	288	○	-
実施例 15	↓ 11.5	↓ 11.5	↓ 20.8	 30.0	 3.0	320	○	1020	11.3	5.8	4.5	○	1620	280	○	-
実施例 16	(実 施 例 1 と 同 一 組 成)					320	○	48	13.3	6.7	5.0	○	-	288	○	-

第 1 図 (つづき)

	組 成 (質量%)					重 合		溶解 粘度 [dL/g]	複 素 弾 性 率			ハン ダ 耐 性	引張 強度 [kg/cm ²]	流動 開始 温度	原 晶 性	そ の 他
	(I) 	(II) 	(III) 	(IV) 	そ の 他	温度 (℃)	収 出 性		/E ⁰ / ₄₀ [GPa]	/E ⁰ / ₁₅₀ [GPa]	/E ⁰ / ₂₀₀ [GPa]					
比較例 2	 20	-	 20	 60	-	320	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 3	↓ 20	-	-	↓ 60	 20	320	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 4	↓ 10	 10	-	↓ 60	 20	320	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 5	↓ 33	-	 17	 33	 16	320	○	-	13.0	7.4	<3.0	×	-	-	-	-

〔 発明の効果 〕

本発明の芳香族ポリエステルは、優れた耐熱性を有し、（即ち、ハング耐性を有する）、かつ熔融相で液晶性を示すので流動性にすぐれ、そのため成形性にすぐれるという特徴を有する。

又、力学的特性としては、弾性率が高く、強度にも非常にすぐれている。また本発明の芳香族ポリエステルは、 350°C 以下の温度特に 320°C 以下で成形できるという特徴を有する。

以上の性状に基づいて、本発明の芳香族ポリエステルは射出成形体、フィルム、繊維等の用途に利用される。

また、本発明の全芳香族ポリエステルは、一般に 320°C 以下の温度で熔融状態を示すことから、熔融重合法により製造した場合、反応後、加圧することにより、あるいは自重により、生成ポリマーを反応容器から容易に取り出すことができる操作上の利点を有することがわかった。

更に、原料モノマーの種類、組成比率を適切に選ぶことにより、熔融相において光学的に異

方性、液晶性を示すこと（直交偏光子を利用した慣用の偏光法により確認し得る）もあり、その場合、その温度域で成形すれば、高弾性率の成形体、フィルム、繊維等を得ることが可能である。

* 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得られたポリマーの成形片のバイロンチャートを示す図である。

図中、1は E' 、2は $\tan\alpha$ 、3は E'' を示す。

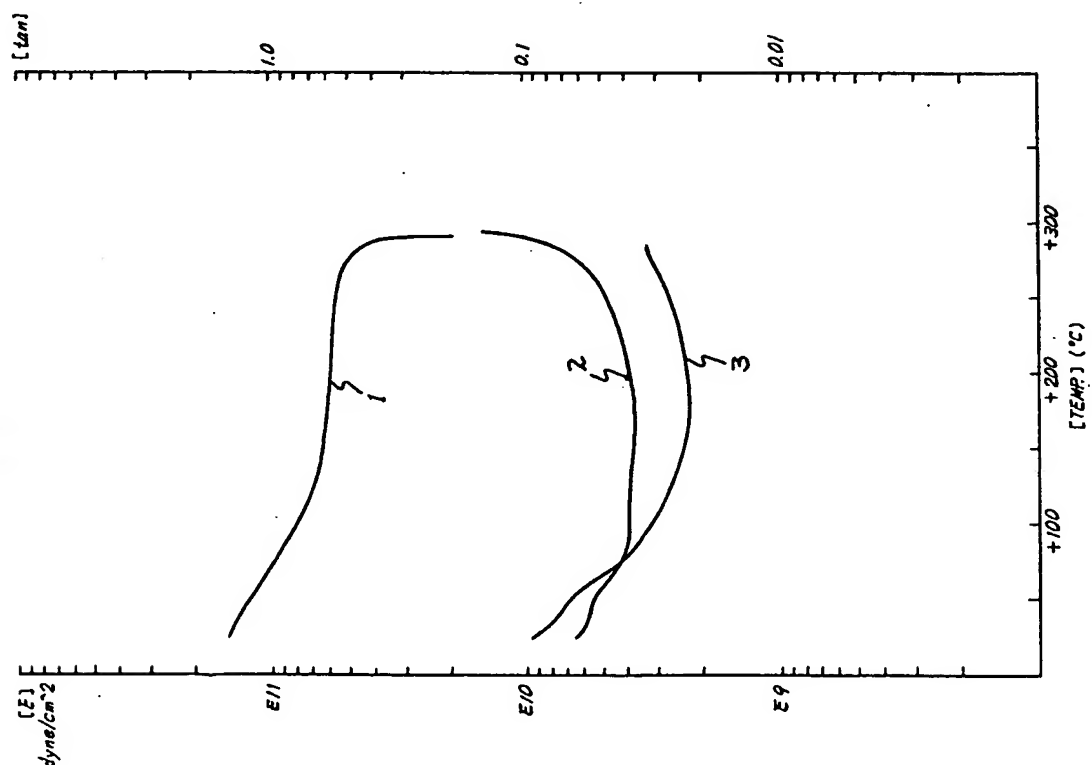
第2図は、実施例1で得られたポリマーのIRチャートを示す図である。

出願人 三菱化成工業株式会社

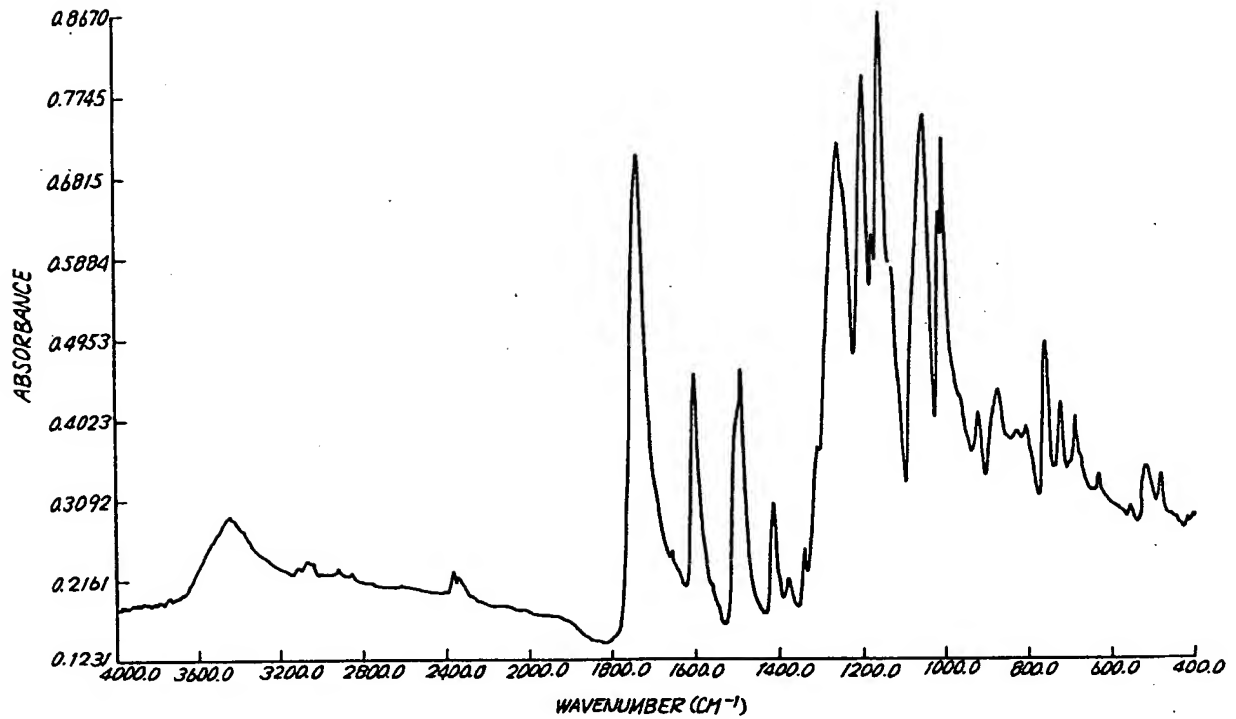
代理人 弁理士 長谷川 一

姓か/名

第1図



第 2 図



手 続 補 正 書 (自 発)

平成 1 年 8 月 8 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1 事件の表示

昭和 63 年特許願第 1 2 3 4 9 6 号

2 発明の名称

芳香族ポリエステルおよびその製造方法

3 補正をする者

特許出願人

(596) 三菱化成株式会社

4 代 理 人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
三菱化成株式会社内
TEL. (283) 6976

氏 名 (6806) 弁理士 長 谷 川 一
(ほか 1 名)

5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

(1) 明細書第 5 頁第 16 行「('80)」とある

後に「及び USP 4,067,852」を挿入す

る。

(2) 明細書第 6 頁第 4 行「できない。」とある
を「できず、溶媒を使用し、335℃という
高温下で製造している。」と訂正する。

(3) 明細書第 7 頁第 2 行から第 7 行「USP
4,067,852・・・している。」を削除す
る。

以 上